

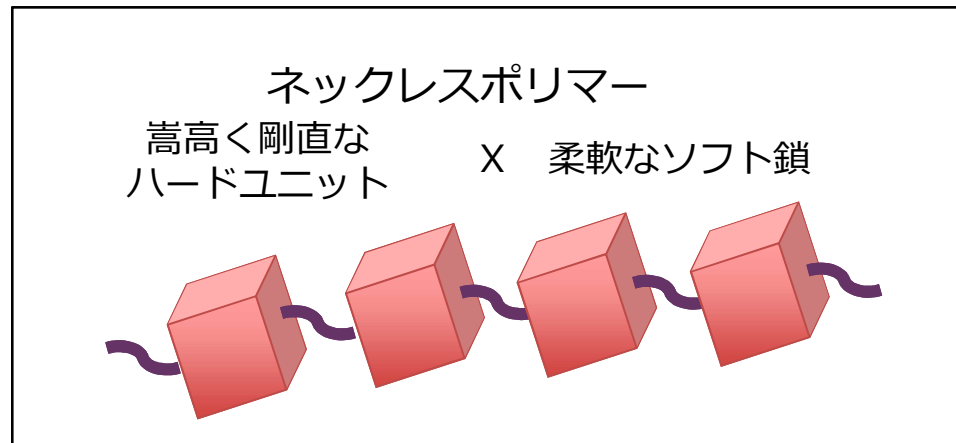
ネックレス型アントラセンダイマーシリコーンポリマー によるポリマー・モノマー可逆変換

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
教授 國武 雅司

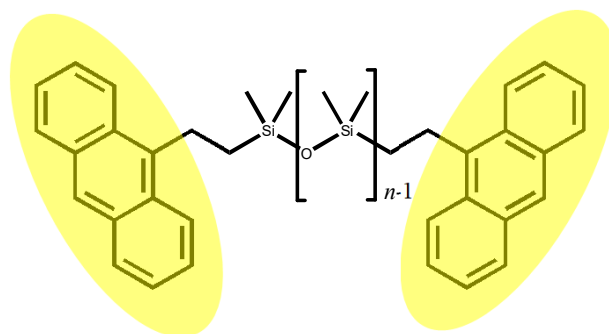
2023年 7月20日

アントラセン二量化を利用した 熱可塑性シリコンポリマーのリサイクル

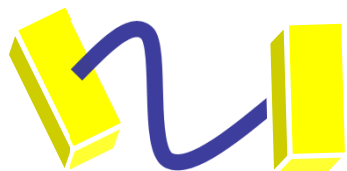
ハードユニット間の
ソフト鎖長を調整
↓
ポリマー物性制御
可能



透明プラスチックから
エラストマーまで



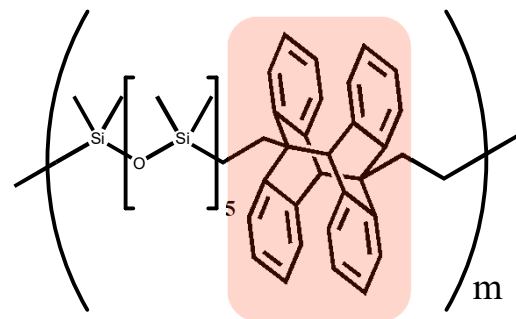
アントラセン末端
ジメチルシロキサンモノマー



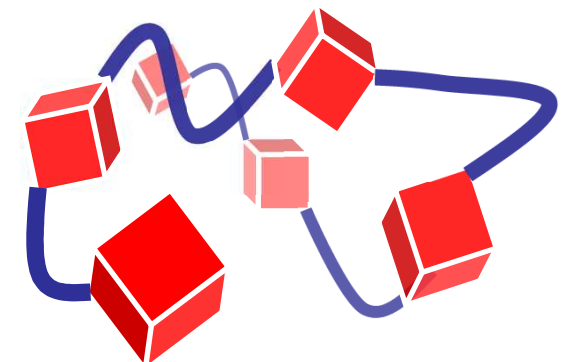
重合
光二量化



脱重合
熱分解



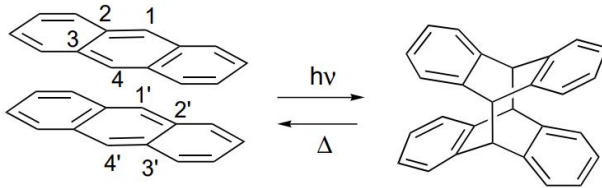
アントラセンダイマー・
ジメチルシロキサン
交互ポリマー



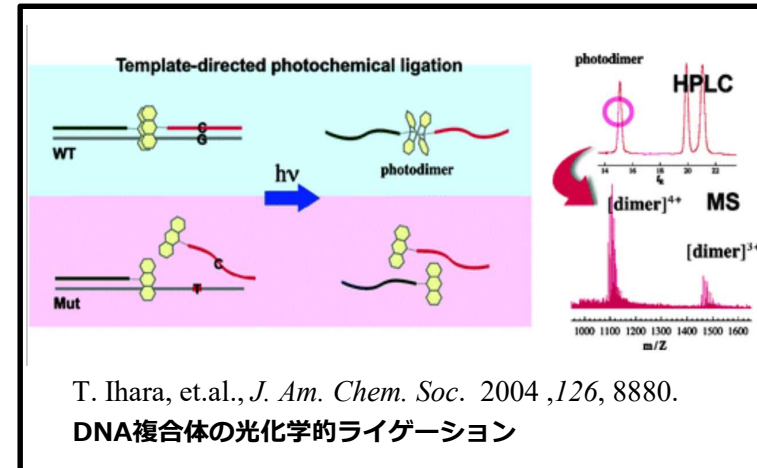
モノマー変換可能な
熱可塑性透明プラスチック

アントラセン光二量化と高分子材料

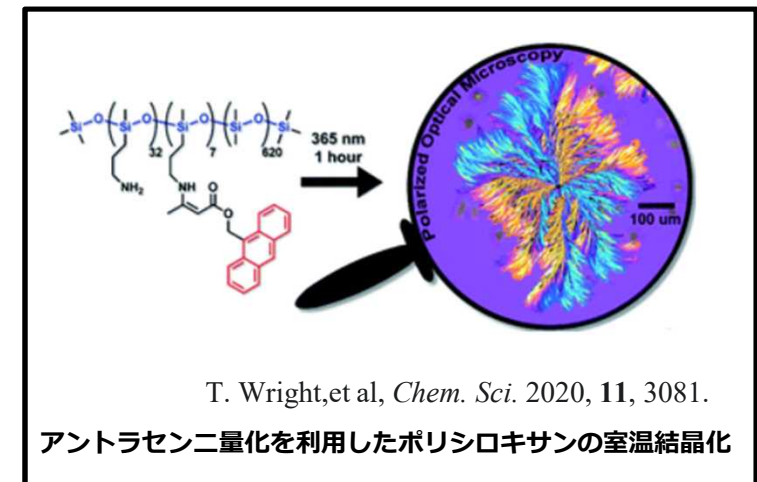
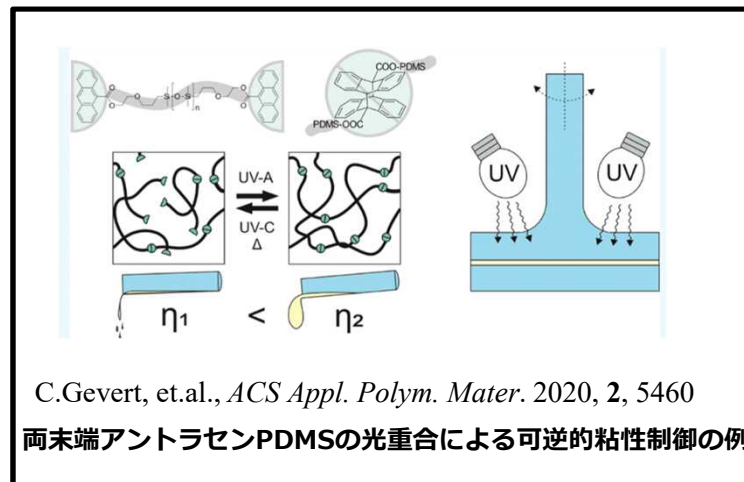
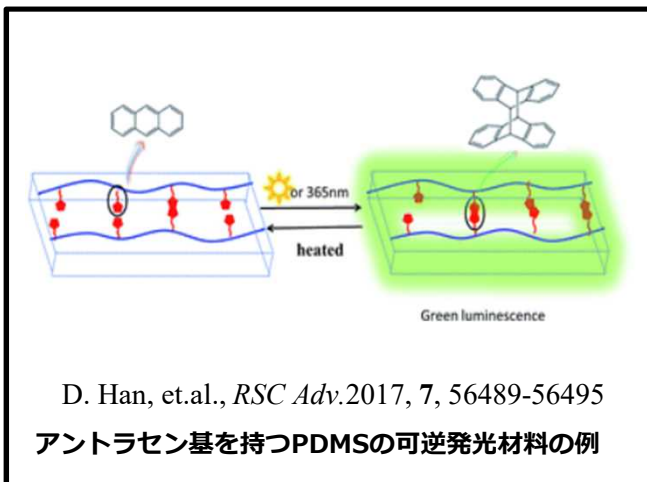
可逆な光二量化と熱分解



Photodimerization of Anthracene
G. W. Breton and X. Vang, *J. Chem. Educ.* 1998, **75**, 81.



アントラセンの可逆な二量化を利用したポリマーシステムの例



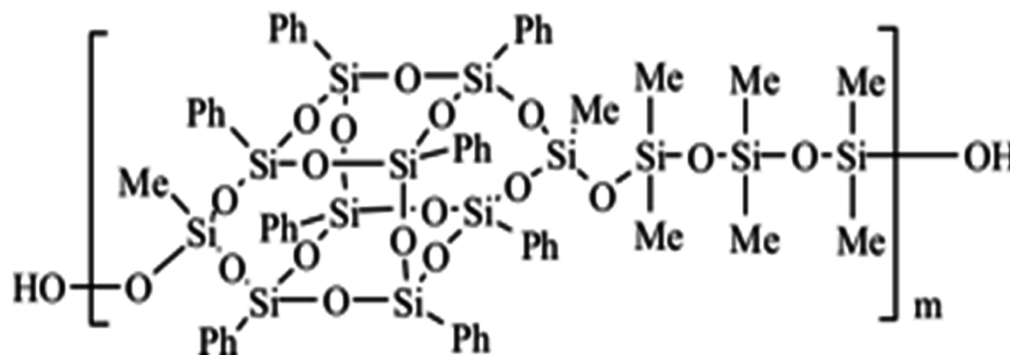
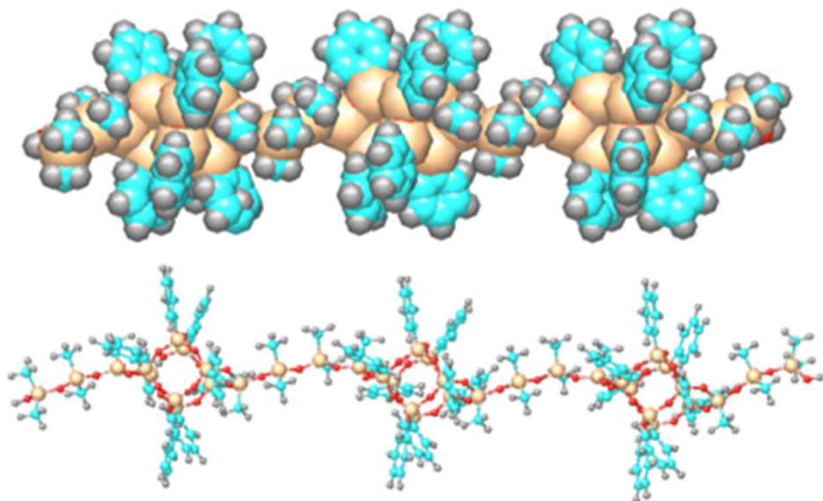
アントラセン二量化は、高分子の架橋制御、分子量制御に広く用いられているが、

熱可塑性プラスチックのモノマー・ポリマーの直接転換 を意図した研究は報告されていない。

ネックレスポリマーの例

嵩高いPOSSかご・柔軟なシロキサン鎖の交互構造

交互かご鎖シロキサンポリマー
ネックレス型ポリマー

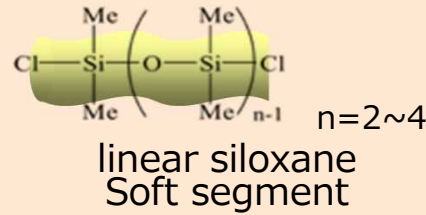
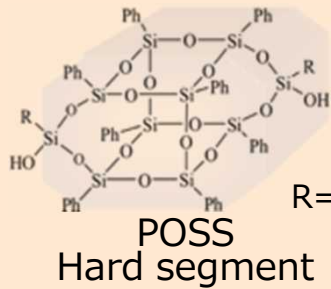


かさ高く剛直なかご型シルセスキオキサン v s. 柔軟なシロキサン鎖
相反する性質の分子ユニット同士がナノスケールで交互に配列
二つの性質を融合した新規な全シロキサン系コポリマー

シリカ ガラス (固体)
vs.
シリコン オイル (液体)
ナノ融合

JNC (株) との共同研究として開発

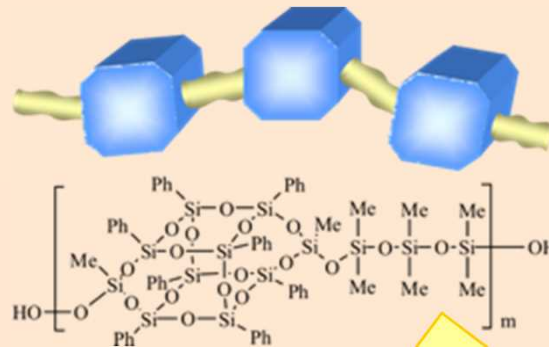
POSS-DMS ネックレス型シロキサンポリマー



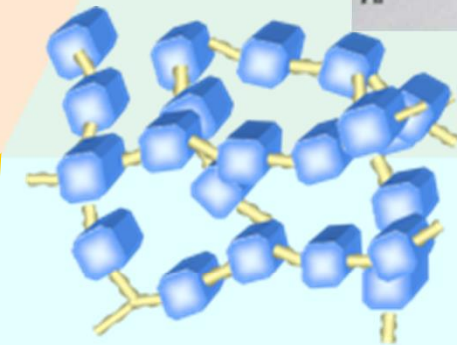
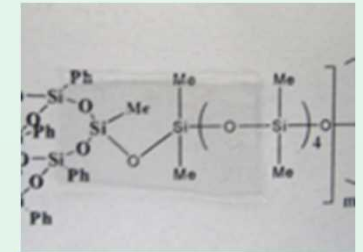
有機溶媒
へ易溶

単・多段階
重縮合
平衡重合

熱可塑性ポリマー



有機溶媒へ不溶

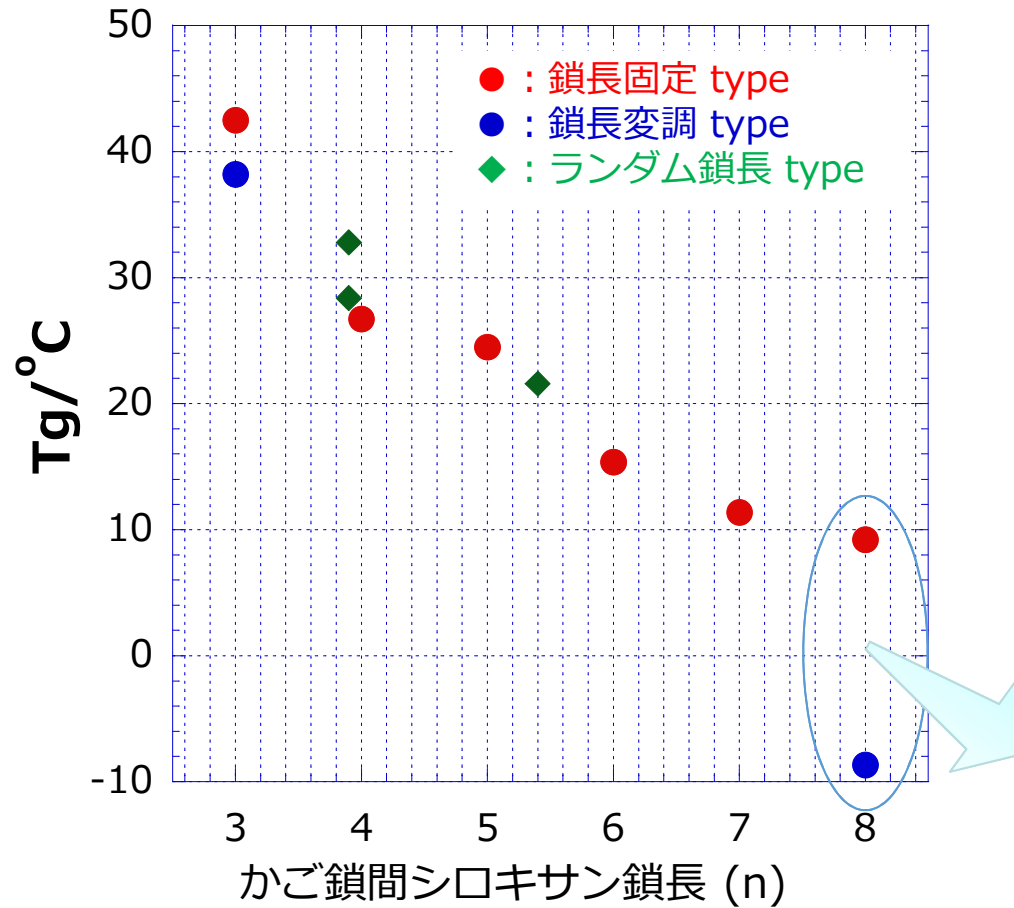


熱硬化 (架橋)
ネットワークポリマー
プラスチック・エラストマー

- ✓ 透明度の高い無定形高分子
- ✓ 耐熱性(Td_{5%}) > 400度
- ✓ 有機溶媒への可溶性・熱可塑性
- ✓ 高いフィルム特性
- ✓ 数十万以上の分子量で良好なフィルム特性を示す。鎖長が長くなるほど、柔軟。

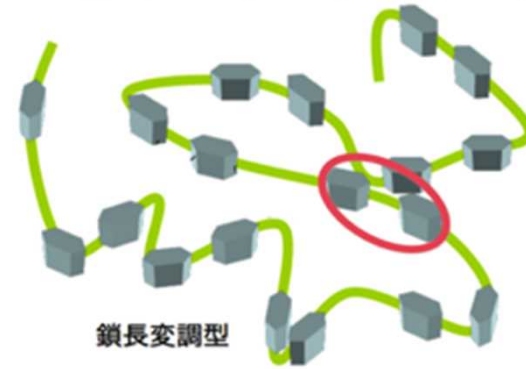
末端のみ架橋
運動性の保持

ガラス転移温度 と かご鎖間シロキサン鎖長の関係



POSSかごと鎖の組成比 (分率) は同じ

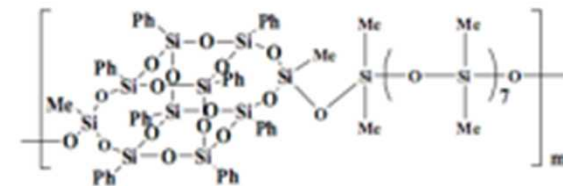
かご-鎖セグメントのマイクロブラウン運動



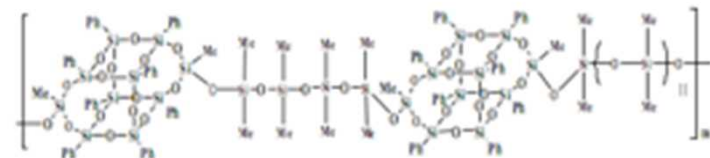
鎖長変調型

aSi_{4,12}

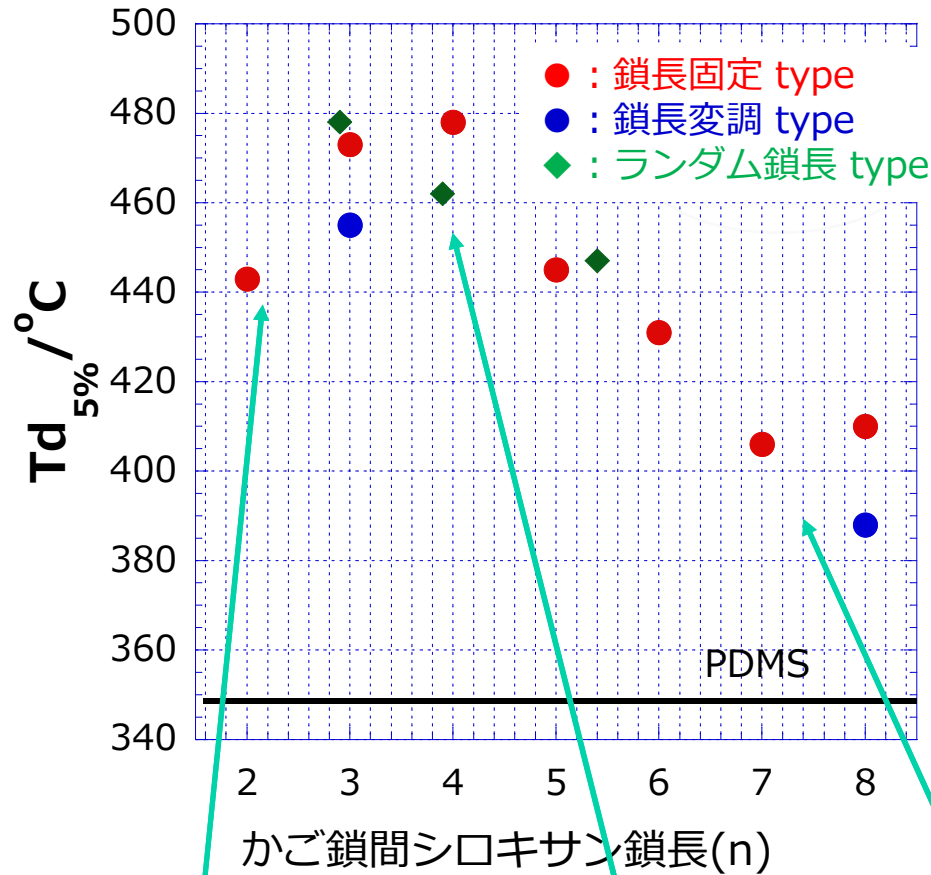
鎖長固定型: DD(Me)Si₈



鎖長変調型: DD(Me)Si_{4,12}



分解温度 (Td_{5%})とかが鎖間シロキサン鎖長の関係



耐熱加速化試験 180°C加熱, 267時間

DD(Me)-Si4

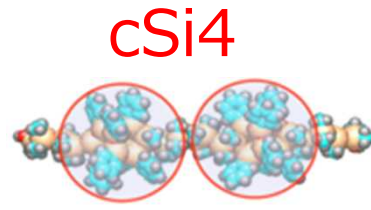
未架橋

黄変なし

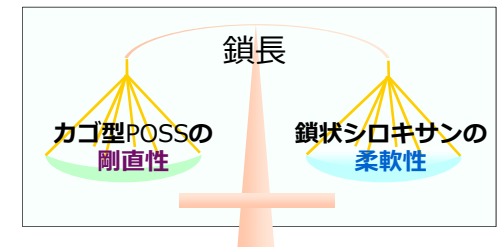
PDMSの
黄変例

架橋

酢酸脱離型
架橋剤添加率
=1.09wt%

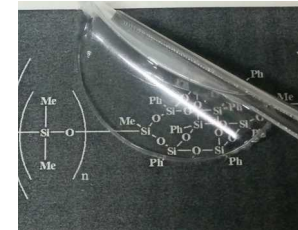


適当な鎖長
構造特異点

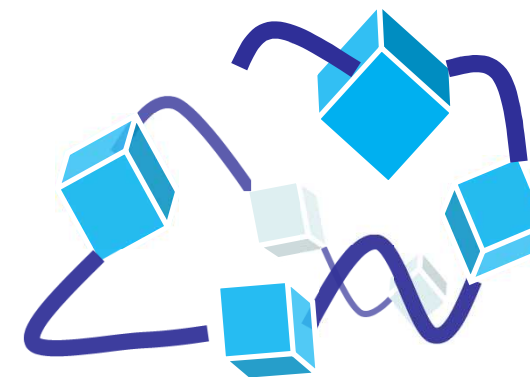


先端材料としてのネックレスポリマーの開発

プラスチックから、エラストマー（ゴム）まで
熱可塑性でも、熱硬化性（ネットワークポリマー）まで

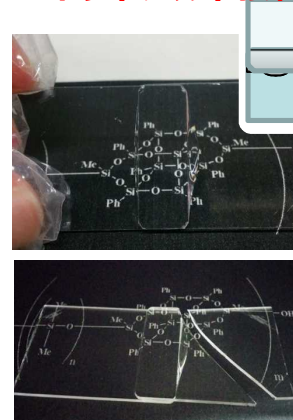


- ポリマーの基本デザイン
 - **ネックレス** → ハード・ソフトセグメントのナノ融合
 - **アモルファス** → 一次構造が物性に直接反映
- ポリマーの**階層的構造制御**
 - 一次構造 → かご間平均鎖長、平均分子量、置換基
 - 高次構造
 - 架橋構造 → 分子設計、速度論的制御
 - ハイブリッド → フィラー選択、分散制御
- 構造ライブラリー構築
 - 階層的整理された多様な構造の作り分け
 - データベース化
- 構造～機能相関の解明 トレイドオフの克服
 - 多様な高次構造のバリエーションを階層的に用意
 - ピンポイント狙いではなく、**構造～機能相関の解明**
→ **構造特異点の探査**

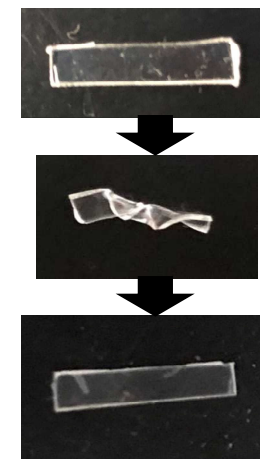


POSS-DMSネックレスポリマーの応用例

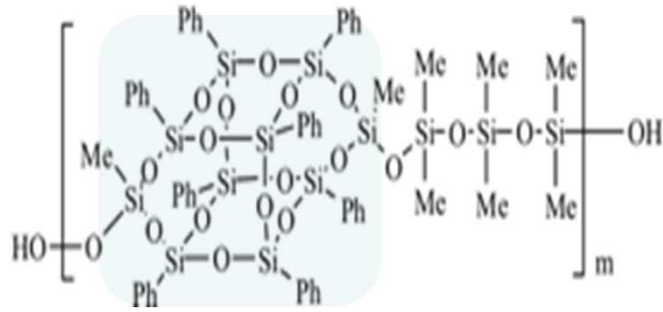
POSS-DMSポリマー
ホットメルト接着



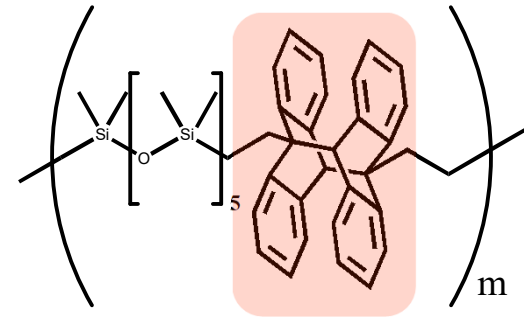
POSS-DMS架橋ポリマー
形状記憶ポリマー



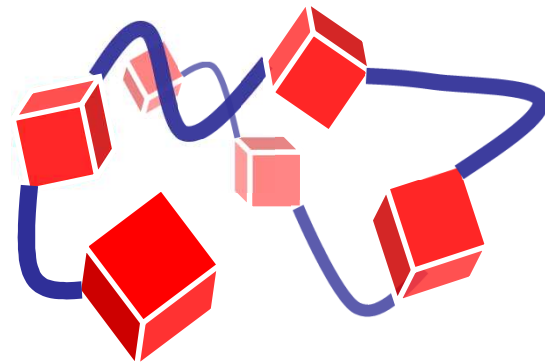
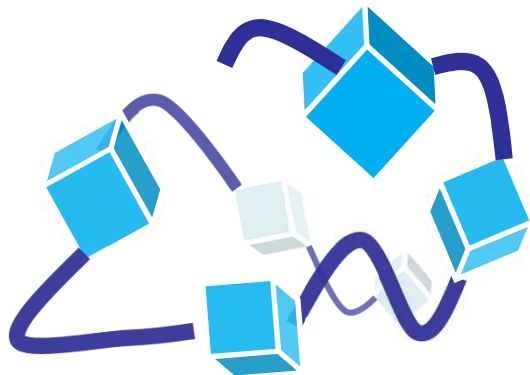
ネックレス構造を有するシロキサンポリマー



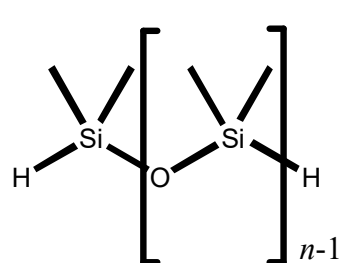
POSS・DMS (ジメチルシロキサン)
シロキサン交互ポリマー



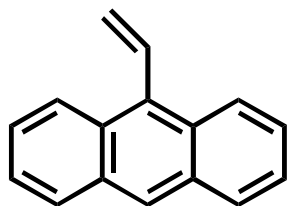
アントラセンダイマー・DMS(ジメチルシロキサン)
交互ポリマー



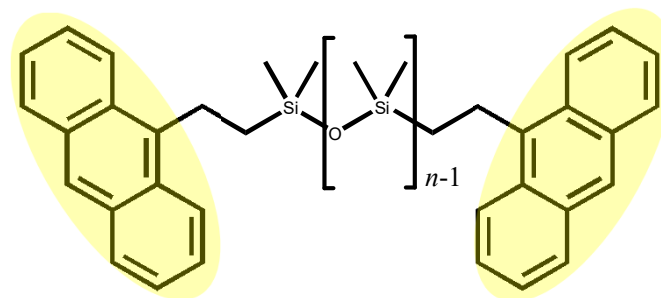
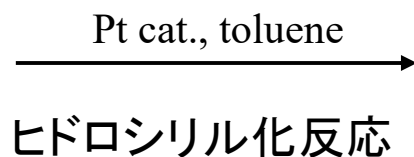
アントラセン末端シリコンモノマーの合成 固定鎖長タイプ



H-末端 DMS
($n = 4, 6$ and 7)



9-VAn

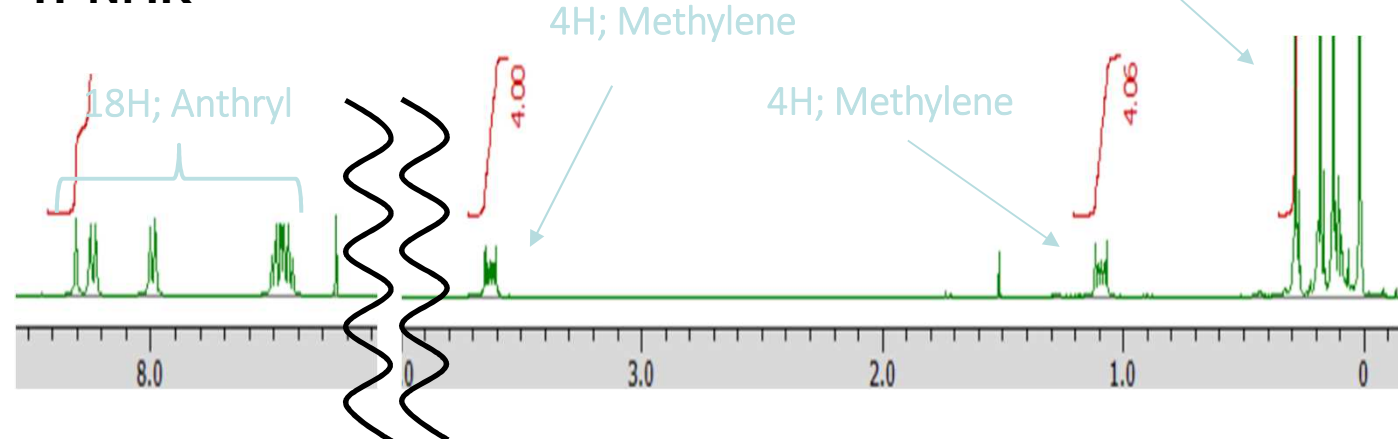


Ant-Sin
($n = 4, 6$ and 7)
(yield 60~85%)

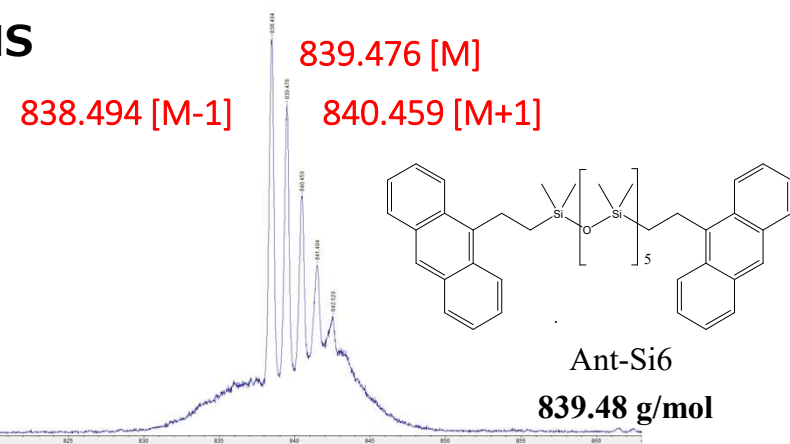
Ant-Si4($n=4$) solid
Ant-Si6($n=6$) liquid
Ant-Si7($n=7$) liquid

Structural analysis of Ant-Si6

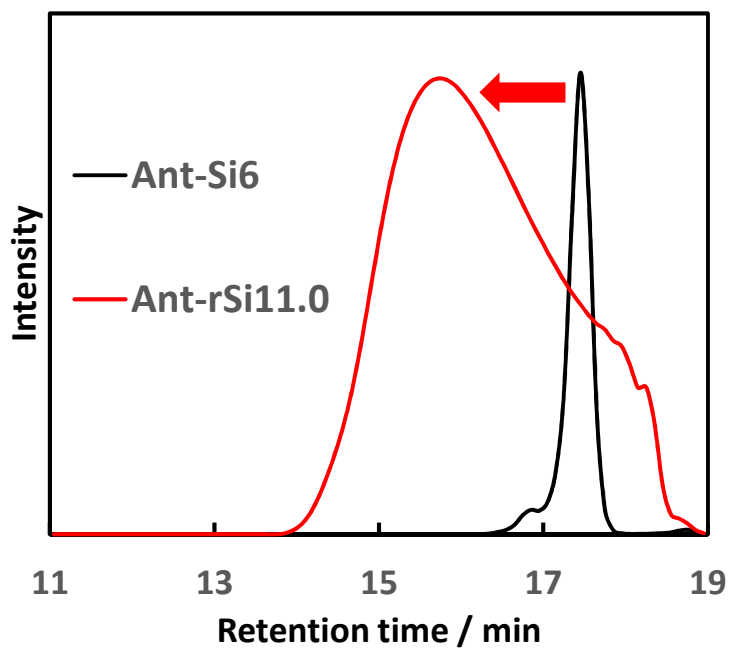
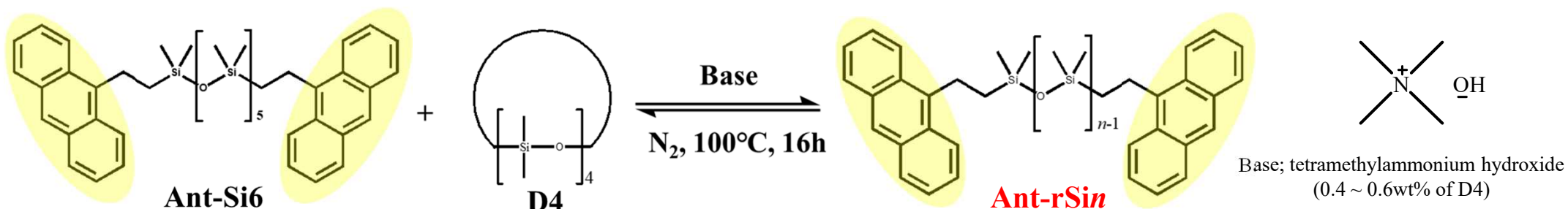
$^1\text{H-NMR}$



MS

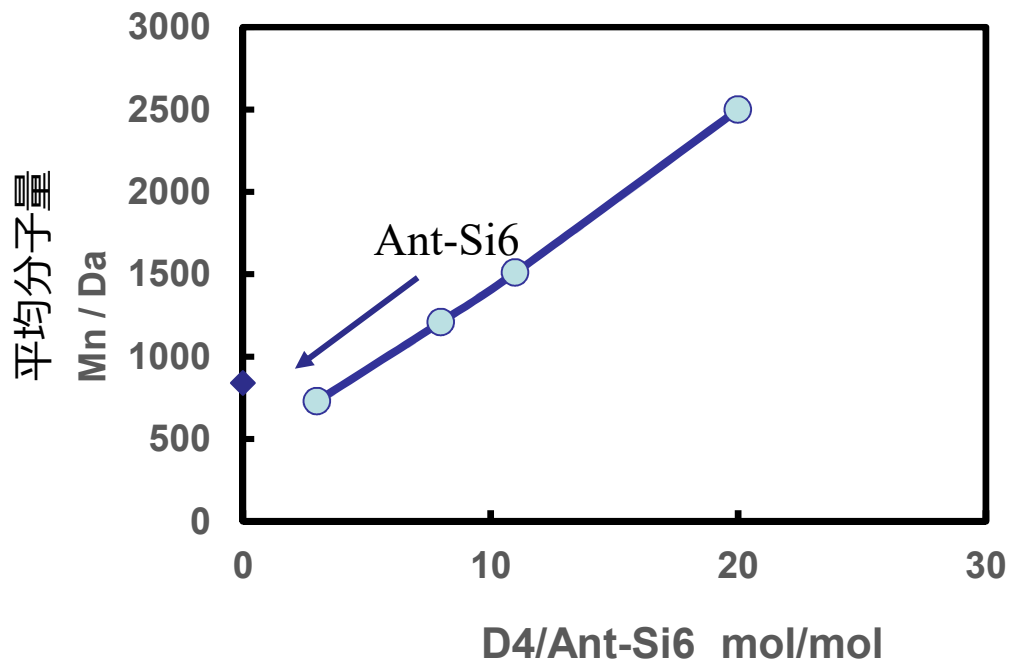


平衡重合反応を使ったアントラセンモノマーのシロキサン鎖長の延長・ランダム化



- 高分子量側にシフト
- 分子量分布 (多分散)
→ 平均シロキサン鎖長

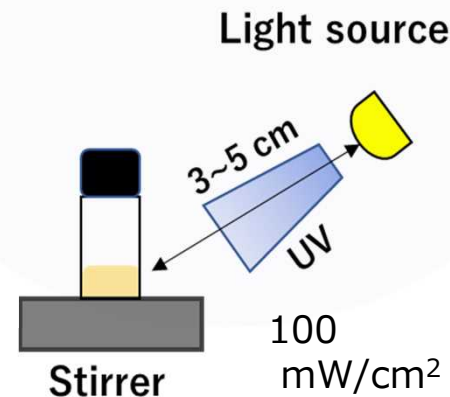
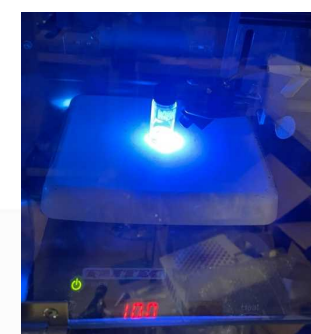
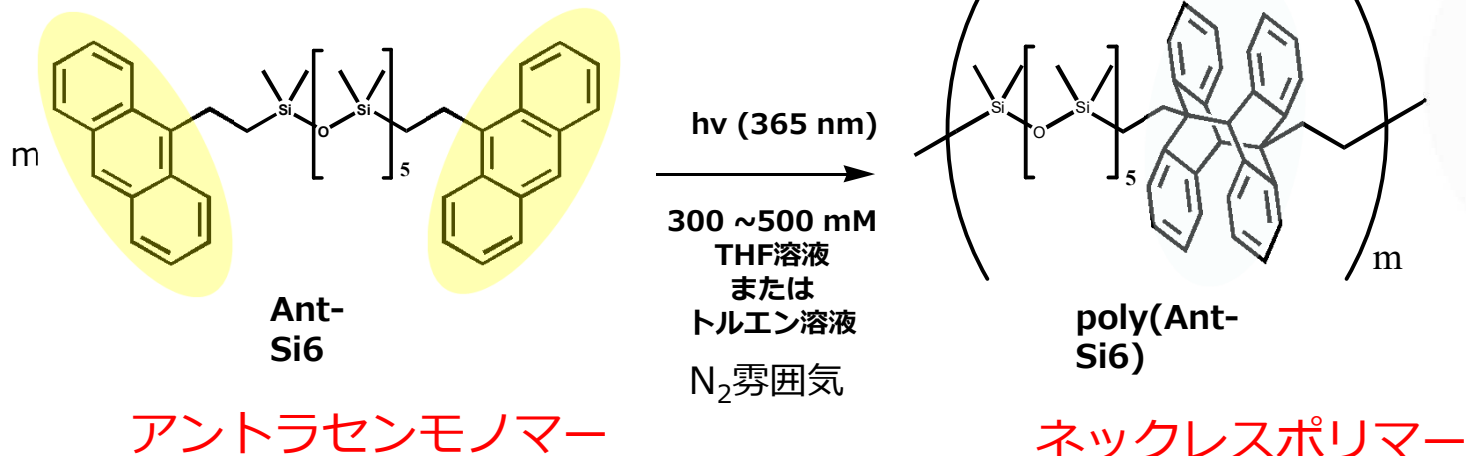
かご間平均鎖長のランダム化



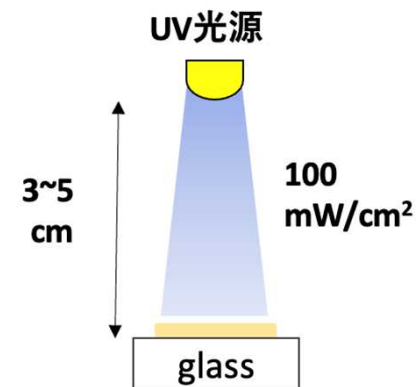
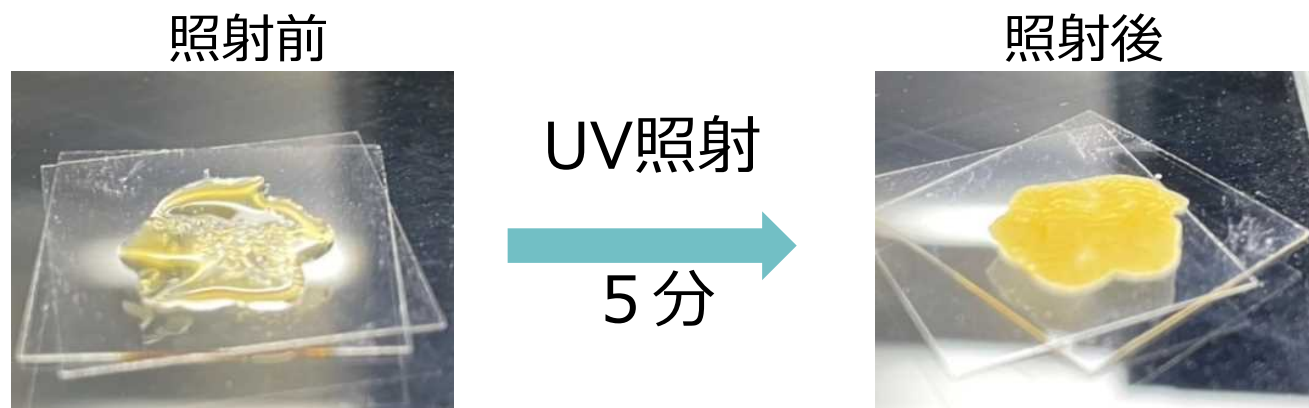
モノマーに対する環状シリコーンの仕込み量

UV光を使った重合

溶液重合

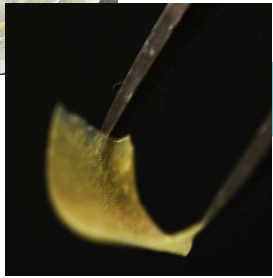


バルク（ニート）重合

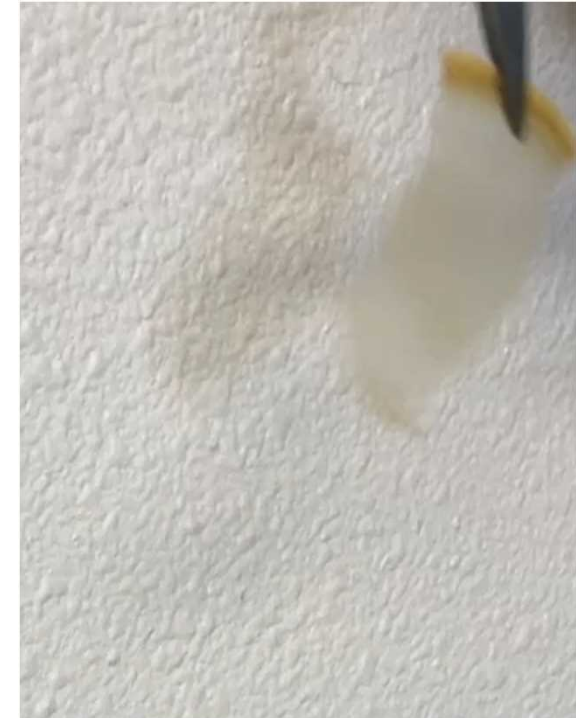


太陽光での重合も可能

ネックレスポリマー中のシロキサン鎖部位の影響



Poly-Ant-Si6
硬くもろいフィルム



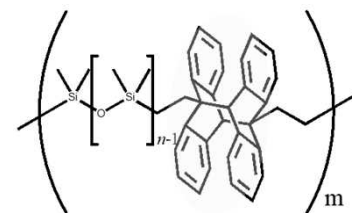
PolyAnt-rSi16

非常に柔軟な熱可塑エラストマー



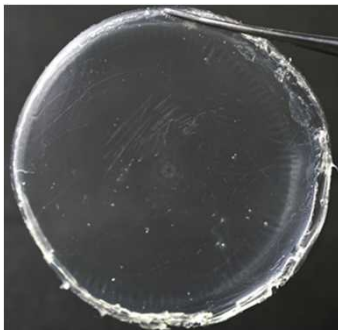


ハードユニット（アントラセンダイマー）
間のシロキサン鎖長の延長とランダム化
フレキシブル化・アモルファス化 → フィルム性向上

鎖長制御による
ポリマー物性制御

合成したアントラセンポリマーの比較

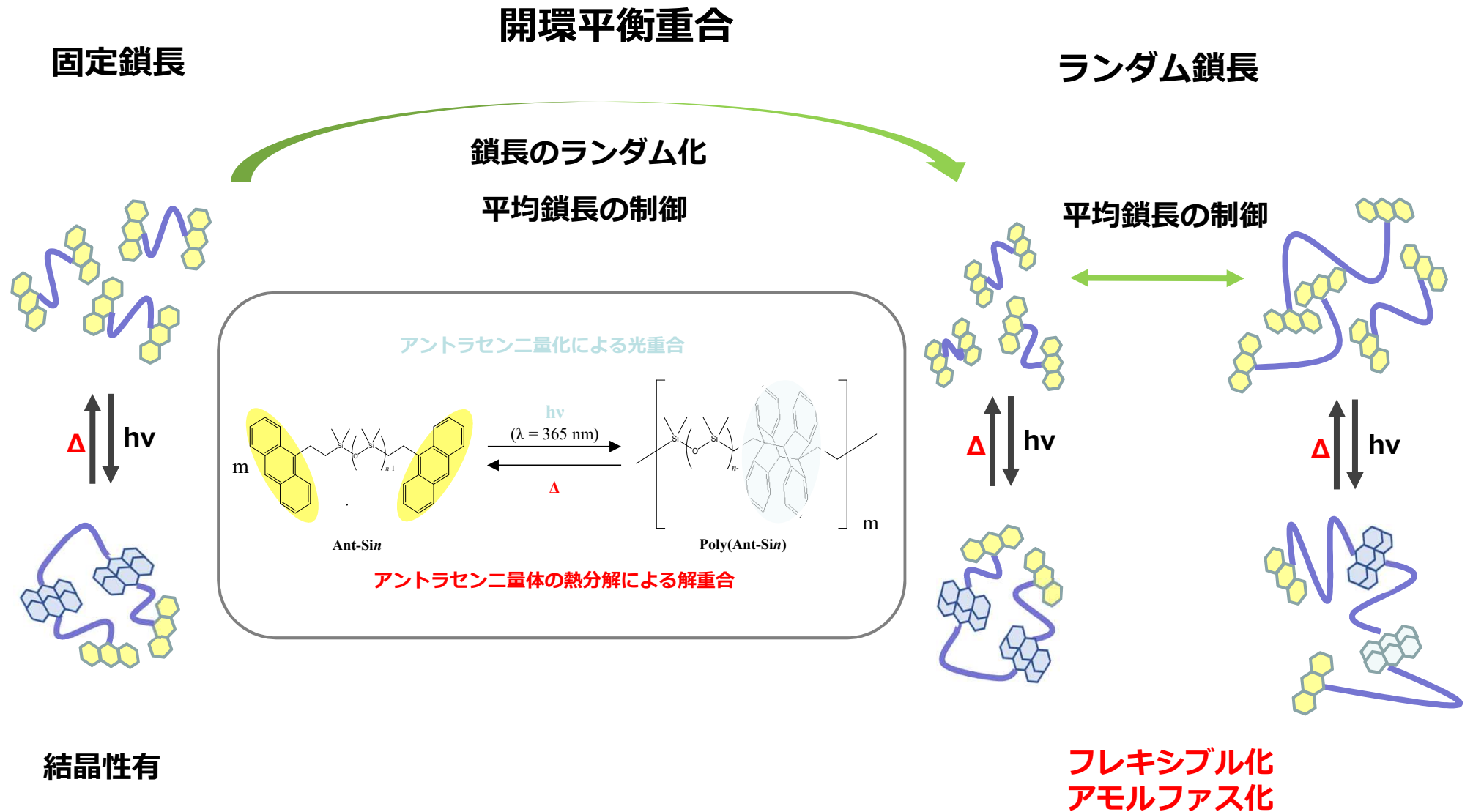


poly(Ant-Sin)
poly(Ant-rSin)

サンプル名	poly(Ant-rSi4.5)	poly(Ant-Si6)	poly(Ant-rSi11.0)	poly(Ant-rSi15.0)	poly(Ant-rSi28.3)
n (シリコーン鎖長)	4.5	6	11.0	15.0	28.3
鎖長タイプ	ランダム	固定	ランダム	ランダム	ランダム
写真					

モノマー合成法の精査により、透明ポリマー化も達成済み

アントラセンの光二量化を利用した光重合・熱解重合により リサイクル可能なシリコンプラスチックの創成

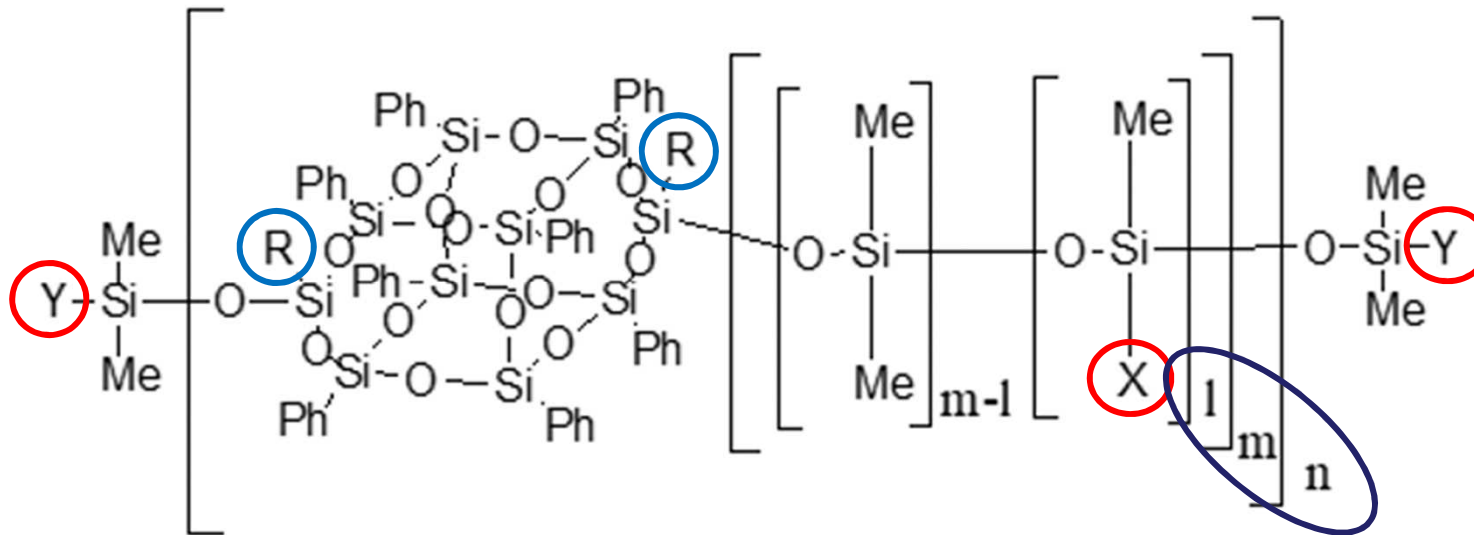


ネックレス型POSS-DMSシロキサンポリマー への反応性基の導入

POSS

シロキサン鎖

開環平衡重合
を利用



Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

架橋、化学修飾の
導入位置、導入量
の制御が可能

Cage-closed unit:

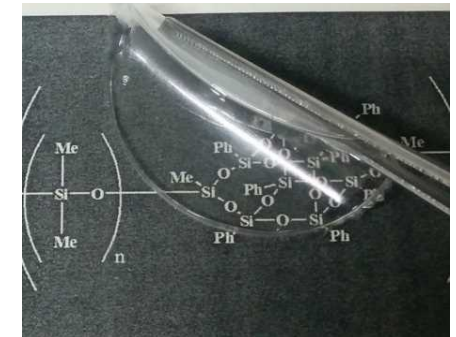
シロキサン側鎖官能基:

末端官能基:

R = -Me, -Ph

X = -H, Vinyl

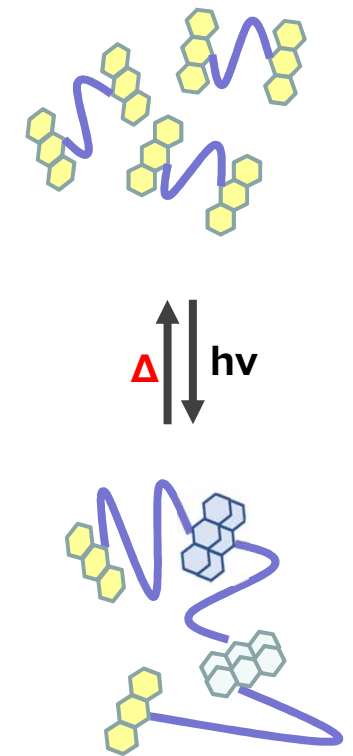
Y = -Me, -OH, -H, Vinyl



末端架橋POSS-DMS フィルムの例

アントラセン二量体を主鎖に持つ ネックレス型ポリジメチルシロキサン 可逆的光重合と熱解重合システム

- アントラセンを末端に持つシロキサンモノマーを合成した。固定鎖長タイプだけでなく、開環平衡重合を用いてランダム鎖長タイプモノマーを合成し、シロキサン鎖のランダム化と平均鎖長制御を実現した。
- アントラセンモノマーは、太陽光を含むUV光で光重合可能であり、また熱（150℃）で解重合してモノマーに戻すことができた。回収モノマーを用いた再重合も可能であり、完全なポリマー・モノマーマテリアルリサイクルを達成した。
- アントラセン二量体間の平均鎖長を制御することでポリマーの熱および機械特性を制御できた。



新技術の特徴・従来技術との比較

- ポリマーからモノマーへの熱分解による**完全マテリアルリサイクル**可能なポリマーシステムの開発に始めて成功した。
- ネットレス構造デザインによって、ポリマー物性を制御可能で、**シリコンベースの熱可塑性プラスチック**を開発した。
- ポリジメチルシロキサン：構成成分のほとんどは、ケイ石（ SiO_2 ）と水と、石油資源への依存度が低く、環境への負荷が小さい材料

高いリサイクル性・低い環境負荷

- モノマーリサイクル
 - 汎用透明プラスチック（PET、ポリスチレン）等の置き換え
 - 負のサーマルリサイクル 脱重合は発熱反応
- ポリマーリサイクル（リユース） 構造を変成可能
- シリコーン材料リサイクル
 - シリコーン自身の脱重合リサイクルが利用可能
 - エラストマーリサイクルはすでに社会実装されている
- 環境中での自発的分解
 - アントラセンダイマーはメカノケミカル分解が可能。
 - シロキサン結合の加水分解

実用化に向けた課題

- より弾性率の高いプラスチックの設計が課題
- **高分子量化と光反応時間がトレードオフ**であり、**光二量化反応の最適化**が課題のひとつ。
- シロキサン鎖長の異なるモノマー／ポリマーの実験データを増やし、ライブラリー化、**構造－機能相間**の詳細な解明を今後進めていく。
→ **用途に合わせた構造最適化**が可能であり、必要。
- プラスチックだけでなく、エラストマー材料への応用展開を広げるために、**架橋構造の導入とそのリサイクル**を検討している。

企業への期待

- 経済性に関しては、ビニルアントラセンの値段に左右される。市場規模に合わせたビニルアントラセンの大量合成技術により、克服できると考えている。
- スケールアップしたモノマー・ポリマー合成およびリサイクル実験が可能な企業などとの共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリマー、成形体、モノマー、およびそれらの製造方法
- 出願番号 : 特願2023-076706
- 出願人 : 熊本大学
- 発明者 : 國武雅司

お問い合わせ先

国立大学法人熊本大学

熊本創生推進機構 イノベーション推進部門

主任リサーチ・アドミニストレーター

松浦佳子

TEL 096-342-3145

FAX 096-342-3300

e-mail liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp